

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Juli 2004 (15.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2004/058911 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: C09K 11/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013927

(22) Internationales Anmeldedatum:

9. Dezember 2003 (09.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102 61 545.4 23. Dezember 2002 (23.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS
GMBH [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VESTWEBER, Horst
[DE/DE]; Denkmalstrasse 6, 34330 Gilserberg (DE).GERHARD, Anja [DE/DE]; Kreutzacker 2a, 35041 Mar-
burg (DE). STÖSSEL, Philipp [DE/DE]; Hortensien-Ring
17, 65929 Frankfurt am Main (DE). SPREITZER, Hu-
bert [DE/DE]; Bruno-Taut-Strasse 20, 68519 Viernheim
(DE).(74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Industriepark Höchst, Geb.
F 821, 65926 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des BerichtsZur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) Bezeichnung: ORGANISCHES ELEKTROLUMINESZENZELEMENT

(57) Abstract: The invention relates to the improvement of organic electroluminescent devices. Said devices are characterised in that the emitting layer (EML) consists of a mixture of two substances, one having hole-conductive characteristics and the other having light-emitting characteristics and that at least one of said substances contains a spiro-9,9'-difluoro unit.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verbesserung Organischer Elektrolumineszenz-Vorrichtungen, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die emittierende Schicht (EML) aus einer Mischung zweier Substanzen besteht, wobei die eine lochleitende Eigenschaften und die andere lichtemittierende Eigenschaften aufweist und mindestens eine dieser Verbindungen eine Spiro-9,9'-bifluoreneinheit enthält.

WO 2004/058911 A2

Beschreibung

5 Organisches Elektrolumineszenzelement

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein neuartiges Designprinzip für Organische Elektrolumineszenzelemente und dessen Verwendung in darauf basierenden Displays.

10 In einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, ist der Einsatz organischer Halbleiter als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) seit geraumer Zeit Realität bzw. wird in naher Zukunft erwartet.

15 So finden schon seit etlichen Jahren lichtensitive organische Materialien (z. B. Phthalocyanine) sowie Ladungstransportmaterialien auf organischer Basis (i. d. R. Lochtransporter auf Triarylaminbasis) Verwendung in Kopiergeräten.

Die Verwendung spezieller halbleitender organischer Verbindungen, die zum Teil auch zur Emission von Licht im sichtbaren Spektralbereich befähigt sind, steht gerade am Anfang der Markteinführung, zum Beispiel in Organischen Elektrolumineszenz-Vorrichtungen. Deren Einzelbauteile, die Organischen Lichtemittierenden Dioden (OLEDs), besitzen ein sehr breites Anwendungsspektrum als:

1. weiße oder farbige Hinterleuchtungen für monochrome oder mehrfarbige Anzeigeelemente (wie z. B. im Taschenrechner, Mobiltelefone und andere tragbare Anwendungen),
- 25 2. großflächige Anzeigen (wie z. B. Verkehrsschilder, Plakate und andere Anwendungen),
3. Beleuchtungselemente in allen Farben und Formen,
4. monochrome oder vollfarbige Passiv-Matrix-Displays für tragbare Anwendungen (wie z. B. Mobiltelefone, PDAs, Camcorder und andere Anwendungen),
5. vollfarbige, großflächige, hochauflösende Aktiv-Matrix-Displays für verschiedenste Anwendungen (wie z. B. Mobiltelefone, PDAs, Laptops, Fernseher und andere Anwendungen).

Bei diesen Anwendungen ist die Entwicklung teilweise bereits sehr weit fortgeschritten, dennoch besteht immer noch großer Bedarf an technischen Verbesserungen.

35 Für einfachere OLEDs enthaltende Vorrichtungen ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die im Markt erhältlichen Autoradios mit "Organischem Display" der Firma Pioneer belegen. Allerdings gibt es immer noch erhebliche Probleme, die einer dringenden Verbesserung bedürfen:

- 40 1. So ist v. a. die OPERATIVE LEBENSDAUER von OLEDs, v. a. für eine BLAUE EMISSION, immer noch sehr gering, so daß bis dato nur einfache Anwendungen kommerziell realisiert werden können. Von Sanyo wurden Lebensdauern für

anwendungsrelevante Helligkeiten blauer OLEDs im Bereich von ca. 3000 h berichtet. Ähnliche Werte gibt es auch zu Materialien der Fa. Kodak.

2. Diese relative kurze Lebensdauer ergibt noch ein Folgeproblem: Gerade für VOLLFARB-Anwendungen ("full-color-displays"), d. h. Displays, welche keine Segmentierungen aufweisen, sondern über die ganze Fläche alle Farben darstellen können, ist es besonders schlecht, wenn hier die Farben unterschiedlich schnell altern, wie dies derzeit der Fall ist. Typische Lebensdauern für grüne bzw. rote OLEDs betragen etwa 30000 bzw. 20000 h. Dies führt dazu, daß schon vor Ende der o. g. Lebensdauer (die in der Regel durch einen Abfall auf 50% der Anfangshelligkeit definiert ist) es zu einer deutlichen Verschiebung des Weiß-Punkts kommt, d. h. die Farbechtheit der Darstellung im Display sehr schlecht wird. Um dies zu umgehen, definieren einige Displayhersteller die Lebensdauer als 70% oder 90%-Lebensdauer (d. h. Abfall der Anfangshelligkeit auf 70% bzw. auf 90% des Anfangswertes). Dies führt aber dazu, daß die Lebensdauer noch kürzer wird, d. h. für BLAUE OLEDs in den Bereich von einigen 100 h rückt.
3. Um die Abnahme der Helligkeit, insbesondere im Blauen, auszugleichen, kann der benötigte Betriebsstrom angehoben werden. Eine derartige Ansteuerung ist jedoch wesentlich aufwendiger und teurer.
4. Die Effizienzen von OLEDs, gerade im BLAUEN, sind zwar schon recht gut, aber auch hier sind natürlich – gerade für tragbare Anwendungen ("portable applications") – immer noch Verbesserungen erwünscht.
5. Die Farbkoordinaten von OLEDs, speziell im BLAUEN, sind zwar schon recht gut, aber auch hier sind natürlich immer noch Verbesserungen erwünscht. Besonders die Kombination von guten Farbkoordinaten mit hoher Effizienz muß noch verbessert werden.
6. Die Alterungsprozesse gehen i. d. R. mit einem Anstieg der Spannung einher. Dieser Effekt macht spannungsgetriebene Organische-Elektrolumineszenz-Vorrichtungen, z. B. Displays oder Anzeige-Elemente, schwierig bzw. unmöglich. Eine stromgetriebene Ansteuerung ist aber auch in diesem Fall aufwendiger und teurer.
7. Die benötigte Betriebsspannung ist in den letzten Jahren verringert worden, muß aber noch weiter verringert werden, um die Leistungseffizienz zu verbessern. Das ist gerade für tragbare Anwendungen von großer Bedeutung.
8. Der benötigte Betriebsstrom ist ebenfalls in den letzten Jahren verringert worden, muß aber noch weiter verringert werden, um die Leistungseffizienz zu verbessern. Das ist gerade für tragbare Anwendungen besonders wichtig.

Die oben unter 1. bis 8. genannten Gründe, machen Verbesserungen bei der Herstellung von OLEDs sehr wünschenswert.

Der allgemeine Aufbau von Organischen Elektrolumineszenz-Vorrichtungen ist beispielsweise in US 4,539,507 und US 5,151,629 beschrieben.

Üblicherweise besteht eine organische Elektrolumineszenz-Vorrichtung aus mehreren Schichten, die vorzugsweise mittels Vakuummethoden aufeinander aufgebracht werden. Diese Schichten sind im einzelnen:

1. Eine Trägerplatte = Substrat (üblicherweise Glas oder Kunststoffolien).
2. Eine transparente Anode (üblicherweise Indium-Zinn-Oxid, ITO).
3. Eine Lochinjektions-Schicht (Hole Injection Layer = HIL): z. B. auf der Basis von Kupferphthalocyanin (CuPc) oder leitfähigen Polymeren, wie Polyanilin (PANI) oder Polythiophen-Derivaten (wie PEDOT).
4. Eine oder mehrere Lochtransport-Schichten (Hole Transport Layer = HTL): üblicherweise auf der Basis von Triarylamin-Derivaten z. B. 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl)-N-phenyl-amino)-triphenylamin (NaphDATA) als erste Schicht und N,N'-Di(naphth-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin (NPB) als zweite Lochtransportschicht.
5. Eine Emissions-Schicht (Emission Layer = EML): diese Schicht kann teilweise mit den Schichten 4 oder 6 zusammenfallen, besteht aber üblicherweise aus mit Fluoreszenzfarbstoffen, z. B. N,N'-Diphenyl-chinacridon (QA) oder Phosphoreszenzfarbstoffen, z. B. Tris-(phenylpyridyl)-iridium (IrPPy) dotierten Wirtsmolekülen z.B Aluminium-tris-8-hydroxy-chinolinat (AlQ₃).
6. Eine Elektronentransport-Schicht (Electron Transport Layer = ETL): größtenteils auf Basis von Aluminium-tris-8-hydroxy-chinolinat (AlQ₃).
7. Eine Elektroneninjektions-Schicht (Electron Injection Layer = EIL): diese Schicht kann teilweise mit Schicht 6 zusammenfallen, bzw. es wird ein kleiner Teil der Kathode speziell behandelt bzw. speziell abgeschieden.
8. Eine weitere Elektroneninjektions-Schicht (Electron Injection Layer = EIL): eine dünne Schicht bestehend aus einem Material mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten, wie z. B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF.
9. Eine Kathode: hier werden in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metallegierungen mit niedriger Austrittsfunktion verwendet, so z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg/Ag.

Diese ganze Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich auch hermetisch versiegelt, da sich i. d. R. die Lebensdauer derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verkürzt. Das gleiche gilt auch für invertierte Strukturen, bei denen das Licht aus der Kathode ausgekoppelt wird. Bei invertierten OLEDs besteht die Anode z.B aus Al/Ni/NiOx oder Al/Pt/PtOx oder andere Metall/Metalloxid-Verbindungen, die ein HOMO größer 5 eV besitzen. Die Kathode besteht dabei aus den gleichen Materialien, die in Punkt 8 und 9 beschrieben sind, mit dem Unterschied, daß das Metall, wie z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In usw., sehr dünn und damit transparent ist. Die Schichtdicke liegt unter 50 nm, besser unter 30 nm, noch besser unter 10 nm. Auf diese transparente Kathode wird noch ein weiteres transparentes Material aufgebracht, z. B. ITO (Indium-Zinn-Oxid), IZO (Indium-Zink-Oxid) usw..

Organische Elektrolumineszenz-Vorrichtungen, bei denen die Emissionsschicht (EML) aus mehr als einer Substanz besteht, sind schon seit längerem bekannt:

- EP-A-281381 beschreibt OLEDs, bei denen die EML aus einem HOST(Wirts)-Material, welches Löcher und Elektronen transportieren kann, und einem Dotierstoff, welcher Licht aussenden kann, besteht. Kennzeichen dieser Anmeldung ist zum einen, daß der Dotierstoff in relativ geringen Mengen (i. d. R. im Bereich von ca. 1%) verwendet wird, zum anderen, daß das HOST-Material sowohl Löcher, als auch Elektronen (gut) transportieren kann.
- EP-A-610514 beschreibt OLEDs, welche geringe Mengen (< 19%, bevorzugt < 9%) an Lochtransportierenden Verbindungen in der EML aufweisen. Allerdings werden hier nur sehr spezielle Substanzklassen für diese Verbindungen zugelassen. Die Lagerstabilität derartiger Vorrichtungen ist relativ gering.
- EP-A-1162674 beschreibt OLEDs, bei denen die EML aus einem Emitter, dotiert mit gleichzeitig einer Lochertransportierenden und einer elektronentransportierenden Substanz, besteht. Problematisch ist hier in technischer Hinsicht, daß hier drei Verbindungen in eine Schicht in einem sehr präzise abgestimmten Mischungsverhältnis aufgebracht werden müssen. Dies ist gerade beim vorherrschenden Prozeß (Vakuumaufdampfung) technisch mit ausreichender Reproduzierbarkeit sehr schwierig zu realisieren.
- EP-A-1167488 beschreibt OLEDs, welche als EML eine spezielle Kombination von Anthracenderivaten und Aminodistyrylverbindungen aufweisen. Problematisch ist hier in technischer Hinsicht, daß die Verbindungen ein sehr hohes Molekulargewicht haben, was beim vorherrschenden Prozeß und bei den dafür benötigten Sublimationstemperaturen zur teilweisen Zersetzung der Moleküle und damit zur Verschlechterung von Anwendungsparametern führt.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß OLEDs, die dem erfindungsgemäßen – im folgenden aufgeführten - Designprinzip entsprechen, deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb eine Organische Elektrolumineszenz-Vorrichtung, die mindestens eine emittierende Schicht (EML) aufweist, wobei diese eine Mischung aus mindestens einem Lochleitermaterial und mindestens einem zur Emission befähigten Emissionsmaterial enthält, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der beiden Materialien ein oder mehrere Spiro-9,9'-bifluoreneinheiten enthält und das Gewichtsverhältnis von Lochleitermaterial zu Emissionsmaterial 1 : 99 bis 99 : 1, bevorzugt 5 : 95 bis 80 : 20, besonders bevorzugt 5 : 95 bis 25 : 75 beträgt.

Zur Emission befähigt im Sinne der Erfindung bedeutet, das die Substanz als reiner Film in einer OLED eine Emission im Bereich von 380 bis 750 nm zeigt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine Organische Elektrolumineszenz-Vorrichtung, die mindestens eine emittierende Schicht (EML) aufweist, wobei diese eine Mischung aus mindestens einem Lochleitermaterial und mindestens einem

zur Emission befähigten Emissionsmaterial enthält, wobei das HOMO des Lochleitmateri-
als im Bereich von 4.8 bis 5.8 eV (vs. Vakuum) liegt und die Verbindung
mindestens eine substituierte oder unsubstituierte Diarylamino-gruppe, bevorzugt
mindestens eine Triarylaminoeinheit oder eine Carbazolgruppierung aufweist und das zur
Emission befähigte Emissionsmaterial ein oder mehrere Spiro-9,9'-bifluoreneinheiten enthält
und das Gewichtsverhältnis von Lochleitmateri-
al zu Emissionsmaterial 1 : 99 bis 99 : 1,
bevorzugt 5 : 95 bis 80 : 20, besonders bevorzugt 5 : 95 bis 25 : 75 beträgt.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine Organische
Elektrolumineszenz-Vorrichtung, die mindestens eine emittierende Schicht (EML) aufweist,
wobei diese eine Mischung aus mindestens einem Lochleitmateri-
al und mindestens einem zur Emission befähigten Emissionsmaterial enthält, wobei das HOMO des
Lochleitmateri-
als im Bereich von 4.8 bis 5.8 eV (vs. Vakuum) liegt und die Verbindung ein
oder mehrere Spiro-9,9'-bifluoreneinheiten und mindestens eine Gruppierung ausgewählt
aus substituierten oder unsubstituierten Diarylamino-, Carbazol- oder Thiopheneinheiten
enthält und das zur Emission befähigte Emissionsmaterial ausgewählt ist aus der Gruppe
der Metallkomplexe, Stilbenamine, Stilbenarylene, kondensierten aromatischen oder
heteroaromatischen Systeme, aber auch der phosphoreszierenden Schwermetallkomplexe,
Rhodamine, Cumarine, der substituierten oder unsubstituierten Aluminium-, Zink-, Gallium-
hydroxy-chinolate, Bis(p-diarylamino-styryl)-arylene, DPVBi (4,4'-Bis(2,2-
diphenylvinyl)biphenyl) und analoge Verbindungen, Anthracene, Naphthacene, Pentacene,
Pyrene, Perylene, Rubren, Chinacridone, Benzothiadiazol-Verbindungen, DCM (4-
(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran), DCJTb ([2-(1,1-
Dimethylethyl)-6-[2-(2,3,6,7-tetrahydro-1,1,7,7-tetramethyl-1H,5H-benzo[ij]chinolizin-9-
yl)ethenyl]-4H-pyran-4-yliden]-propandinitril), Iridium-, Europium-, oder Platinkomplexe, und
das Gewichtsverhältnis von Lochleitmateri-
al zu Emissionsmaterial 1 : 99 bis 99 : 1,
bevorzugt 5 : 95 bis 80 : 20, besonders bevorzugt 5 : 95 bis 25 : 75 beträgt.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine Organische
Elektrolumineszenz-Vorrichtung, die mindestens eine emittierende Schicht (EML) aufweist,
wobei diese eine Mischung aus mindestens einem Lochleitmateri-
al und mindestens einem zur Emission befähigten Emissionsmaterial enthält, wobei das HOMO des
Lochleitmateri-
als im Bereich von 4.8 bis 5.8 eV (vs. Vakuum) liegt und die Verbindung ein
oder mehrere Spiro-9,9'-bifluoreneinheiten und mindestens eine Gruppierung ausgewählt
aus substituierten oder unsubstituierten Diarylamino-, Carbazol- oder Thiopheneinheiten
enthält und das zur Emission befähigte Emissionsmaterial mindestens eine Spiro-9,9'-
bifluoreneinheit enthält und das Gewichtsverhältnis von Lochleitmateri-
al zu
Emissionsmaterial 1 : 99 bis 99 : 1, bevorzugt 5 : 95 bis 80 : 20, besonders bevorzugt 5 : 95
bis 25 : 75 beträgt.

Die oben beschriebenen Vorrichtungen weisen nun folgende überraschende Vorteile
gegenüber dem Stand der Technik auf:

1. Die OPERATIVE LEBENSDAUER vergrößert sich um ein mehrfaches.
2. Die Effizienz entsprechender Vorrichtungen wird im Vergleich zu Systemen, die nicht dem erfindungsgemäßen Design folgen, höher.
3. Die Farbkoordinaten sind besser, d. h. es werden – gerade im blauen Bereich – gesättigtere Farben erreicht.

Details zu den hier gemachten Angaben finden sich in den unten beschriebenen Beispielen.

Bevorzugte Ausführungen der erfindungsgemäßen OLED sind solche, bei denen gilt, die Glasktemperatur T_g der jeweiligen Lochleiterverbindung ist größer als 90 °C, bevorzugt größer 100 °C, besonders bevorzugt größer 120 °C.

Eine ebenfalls bevorzugte Ausführung ist dann gegeben, wenn die Glasktemperatur T_g der jeweiligen Emissionsverbindung größer als 100 °C, bevorzugt größer 120 °C, besonders bevorzugt größer 130 °C ist.

Besonders bevorzugt ist es, wenn sowohl die beschriebene hohe Glasktemperatur des Lochleiters, als auch diejenige des Emissionsmaterials gleichzeitig vorliegen.

Die hier beschriebenen bevorzugten Ausführungen der Vorrichtungen weisen durch die hohen Glasktemperaturen eine weiter erhöhte operative, wie auch Lager-Lebensdauer auf.

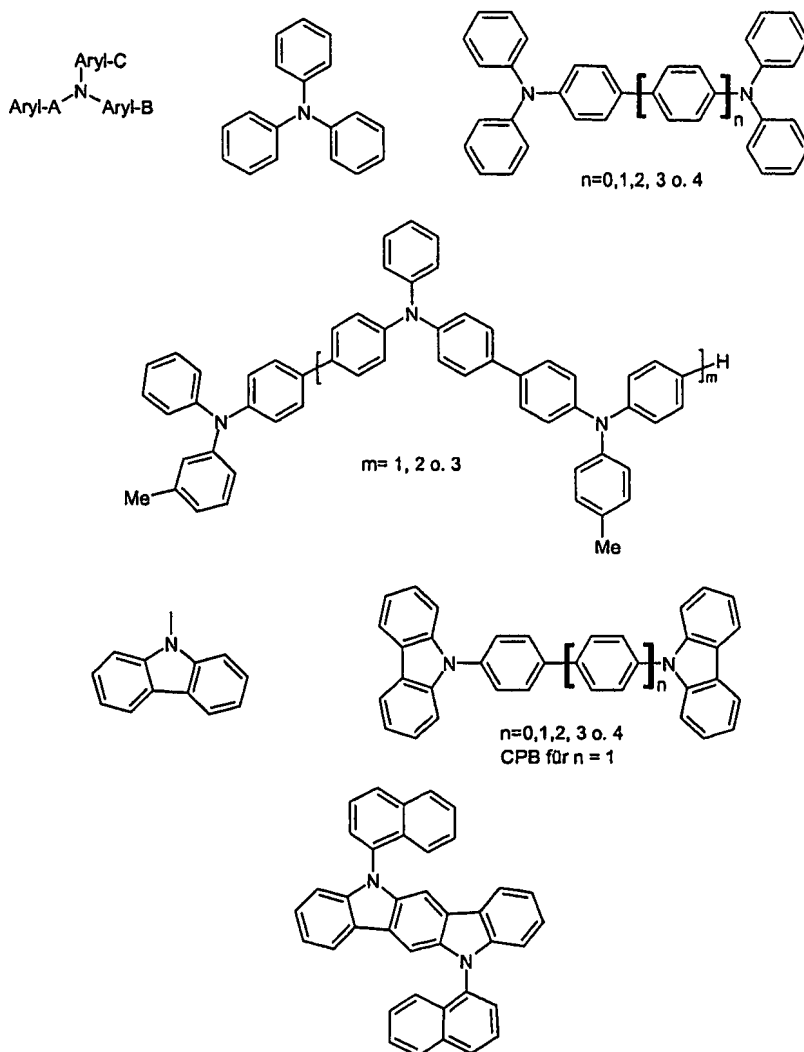
Bei den erfindungsgemäßen OLEDs wird die Schichtdicke der EML i. d. R. im Bereich von 5 bis 150 nm, bevorzugt im Bereich von 10 bis 100 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 15 bis 60 nm, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 40 nm gewählt.

1. Die Farbkoordinaten sind besser, wobei man für jede gewünschte Farbe, entsprechend den Resonanzbedingungen $d=\lambda/2n$, die optimale Schichtdicke erhält. Für Blau emittierende OLEDs erhält man besonders gute Farbkoordinaten, wenn dünne Emissionsschichten von 20-40 nm gewählt werden. Für grüne und rote OLEDs muß die Schichtdicke entsprechend angepaßt, d. h. erhöht werden.
2. Die Effizienz entsprechender Vorrichtungen ist besser. Die optimale Schichtdicke sorgt für eine ausgeglichene Ladungsbalance in der Emissionsschicht (Emissionsfilm) und verbessert somit die Effizienz. Speziell die Leistungseffizienz ist bei dünnen Emissionsschichten von 20-40 nm am größten.
3. Die OPERATIVE LEBENSDAUER verbessert sich um ein mehrfaches bei optimaler Wahl der Schichtdicke, weil hier bei optimalen Farbkoordinaten und Effizienz ein geringerer Strom nötig ist.

Bevorzugte Lochleiterverbindungen sind substituierte oder unsubstituierte Triarylamininderivate, wie beispielsweise Triphenylamininderivate, aber auch entsprechende dimere oder oligomere Verbindungen, d. h. Verbindungen, welche zwei oder mehrere Triarylaminuntereinheiten enthalten, als Untergruppe auch entsprechende Carbazolderivate, Biscarbazolderivate, oder auch Oligocarbazolderivate, ebenfalls *cis*- oder *trans*-Indolocarbazolderivate, desweiteren auch Thiophen-, Bisthiophen- und Oligothiophenderivate, ebenso Pyrrol-, Bispyrrol- und Oligopyrrolenderivate; in ausgewählten

Fällen ist es auch möglich, daß die Triarylaminogruppierung durch eine Hydrazon-Einheit ersetzt wird.

Besonders bevorzugte Lochleiterverbindungen sind substituierte bzw. unsubstituierte Verbindungen gemäß den im folgenden abgebildeten Formeln:

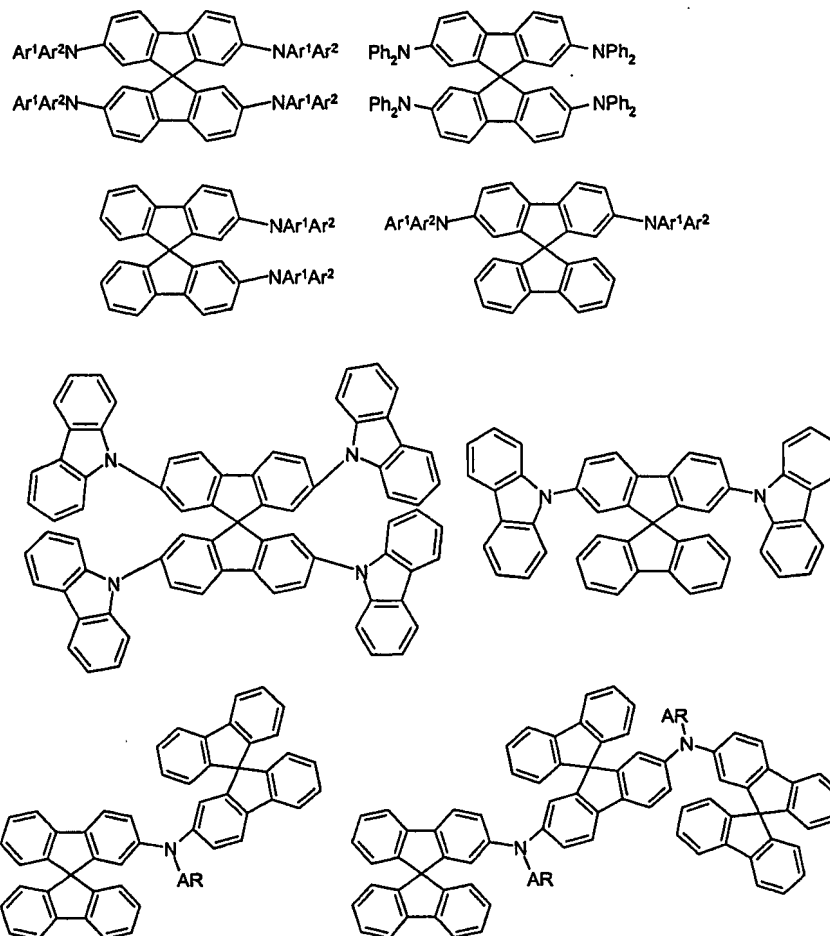


Aryl-A bis Aryl-C stehen hier für aromatische oder heteroaromatische Cyclen mit 4 bis 40 C-Atomen.

- 10 Bevorzugte Lochleiterverbindungen sind Spiro-9,9'-bifluorenderivate, welche 1 bis 6 Substituenten ausgewählt aus substituierten oder unsubstituierten Diarylamino-, Carbazol-, Thiophen-, Bithiophen- oder Oligothiophengruppierungen tragen, aber auch Verbindungen, welche als Substituenten bzw. anstelle einfacher Arylgruppen ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Spiro-9,9'-bifluorenderivate enthalten. Bevorzugt sind
- 15 Lochleitermaterialien, die als Polymere vorliegen und Spiro-9,9'-bifluorenderivate als Wiederholeinheit enthalten, oder Spiro-9,9'-bifluorenderivate deren M_w maximal 10000 g/mol

beträgt, besonders bevorzugt sind Lochleitermaterialien enthaltend Spiro-9,9'-bifluorenderivate, deren M_w maximal 10000 g/mol beträgt.

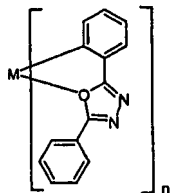
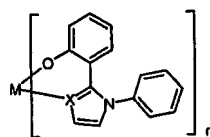
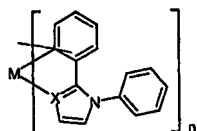
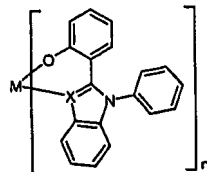
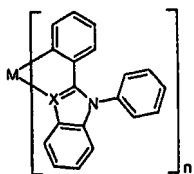
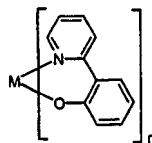
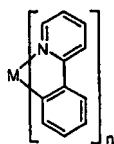
Besonders bevorzugte Lochleiterverbindungen sind substituierte bzw. unsubstituierte Verbindungen gemäß den im folgenden abgebildeten Formeln:



Ar^1 , Ar^2 und AR sollen hier für aromatische oder heteroaromatische Cyclen mit 4 bis 40 C-Atomen stehen.

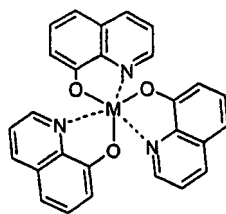
Wie oben bereits aufgeführt, sind bevorzugte Emissionsmaterialien Metall-hydroxy-chinolinkomplexe, Stilbenamine, Stilbenarylene, kondensierte aromatische oder heteroaromatische Systeme, aber auch phosphoreszierende Schwermetallkomplexe, Rhodamine, Cumarine, beispielsweise substituierte oder unsubstituierte Aluminium-, Zink-, Gallium-hydroxy-chinolate, Bis(p-diarylamino-styryl)-arylene, DPVBi und analoge Verbindungen, Anthracene, Naphthacene, Pentacene, Pyrene, Perylene, Rubren, Chinacridone, Benzothiadiazol-Verbindungen, DCM, DCJTb, Iridium-, Europium- oder Platinkomplexe.

Besonders bevorzugte Emissionsmaterialien sind substituierte bzw. unsubstituierte Verbindungen gemäß den im folgenden abgebildeten Formeln:

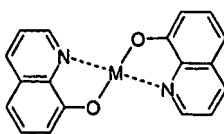


bei denen

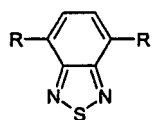
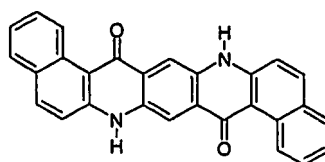
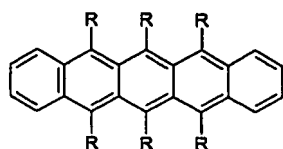
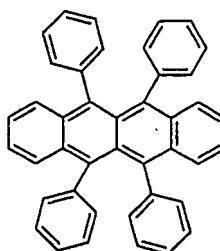
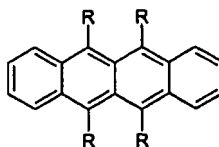
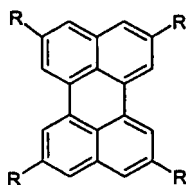
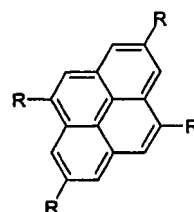
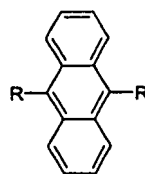
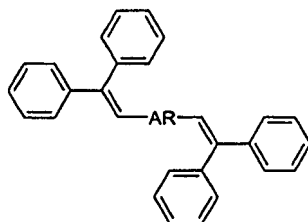
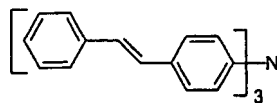
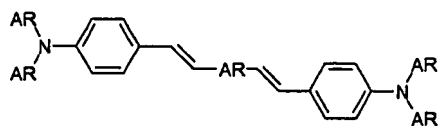
- 5 n gleich oder verschieden ist und 1, 2 oder 3 bedeutet,
 X gleich oder verschieden ist und für die Elemente N, O oder S steht,
 M gleich oder verschieden ist und für die Elemente Li, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Cr, Mo, W,
 Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Au, Zn, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho,
 Er, Tm, Yb oder Lu steht.

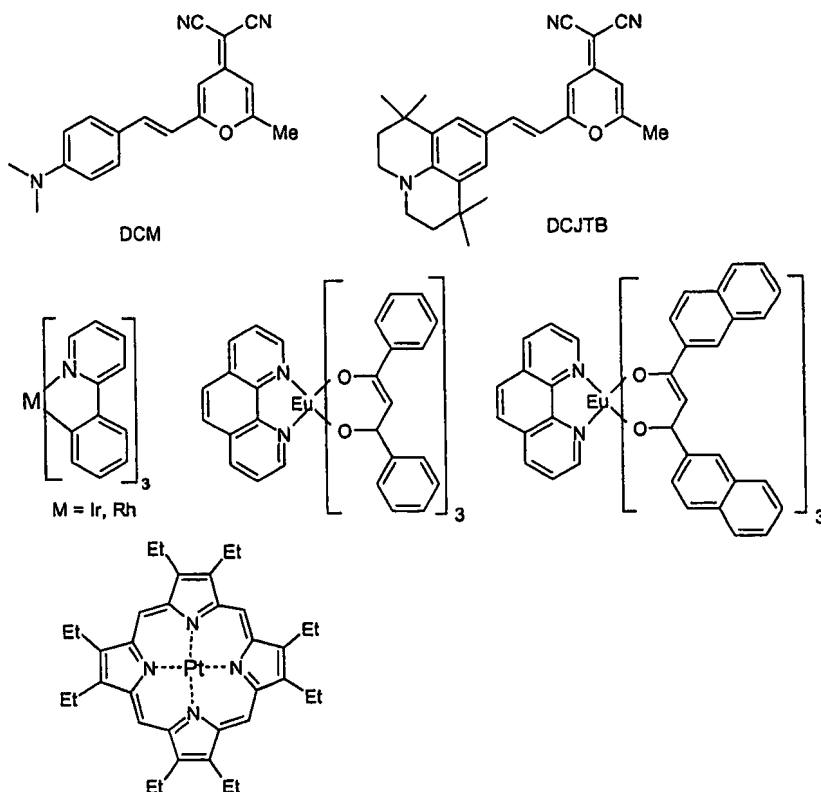


M = Al, Ga



M = Be, Zn





AR steht hier für aromatische oder heteroaromatische Cyclen mit 4 bis 40 C-Atomen; die Substituenten R sollen nur eine bevorzugte Position von derartigen Gruppen angeben und sind hier nicht weiter einschränkend zu betrachten.

5

Bevorzugte Emissionsverbindungen sind Spiro-9,9'-bifluorenderivate, welche 1 bis 6 Substituenten, ausgewählt aus substituierten oder unsubstituierten Arylenen, Heteroarylenen, Arylvinylenen oder Diarylvinylenen tragen, aber auch Arylene, Heteroarylene oder Arylvinylene, die ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Spiro-9,9'-bifluorenderivate als Substituenten aufweisen.

10

Besonders bevorzugte Emissionsverbindungen sind substituierte bzw. unsubstituierte Verbindungen gemäß den im folgenden abgebildeten Formeln:



European Patent
Office

**SUPPLEMENTARY
PARTIAL EUROPEAN SEARCH REPORT**

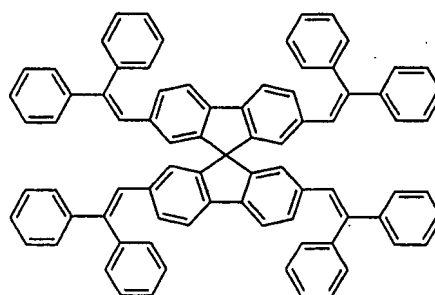
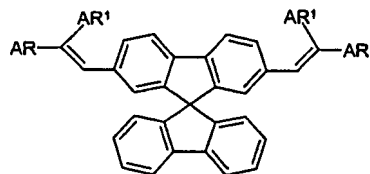
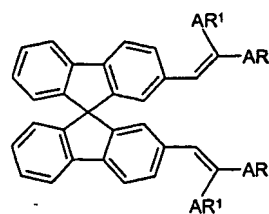
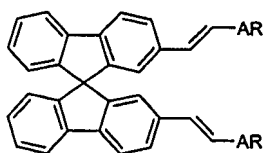
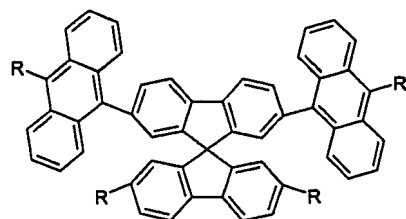
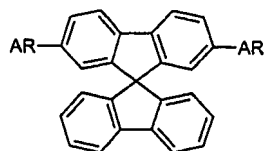
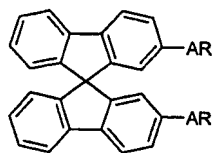
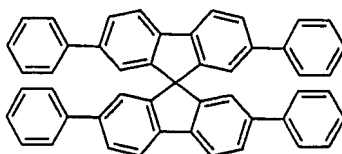
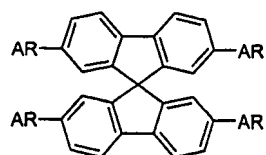
Application Number

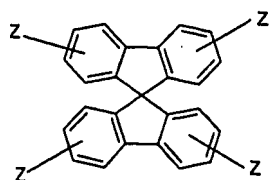
which under Rule 45 of the European Patent Convention shall be considered, for the purposes of subsequent proceedings, as the European search report

EP 04 73 0688

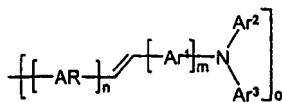
DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (IPC)
X	US 2002/122900 A1 (UEDA NAUYUKI [JP] ET AL) 5 September 2002 (2002-09-05) * the whole document *	1,4,6-11	INV. C07C13/72 C09K11/06 H05B33/14
X	US 2003/044642 A1 (LEE HYOYOUNG [KR] ET AL) 6 March 2003 (2003-03-06) * the whole document *	1,4,6,8,9	
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; SALBECK, JOSEF ET AL: "Spiro-linked compounds for use as active materials in organic light emitting diodes" XP002427635 retrieved from STN Database accession no. 1997:760087 * abstract * & MACROMOLECULAR SYMPOSIA, VOLUME DATE 1998, 125(ORGANIC LIGHT-EMITTING MATERIALS AND DEVICES), 121-132 CODEN: MSYMEC; ISSN: 1022-1360, 1997, ----- -/--	1,4,6	
The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search.			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (IPC)
INCOMPLETE SEARCH			C07C C09K H05B
The Search Division considers that the present application, or some or all of its claims, does/do not comply with the EPC to such an extent that a meaningful search into the state of the art cannot be carried out, or can only be carried out partially, for the following claims:			
Claims searched completely :			
Claims searched incompletely :			
Claims not searched :			
Reason for the limitation of the search: see sheet C			
Place of search The Hague		Date of completion of the search 2 April 2007	Examiner Bonnevalle, Elia
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons ----- & : member of the same patent family, corresponding document	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C20)

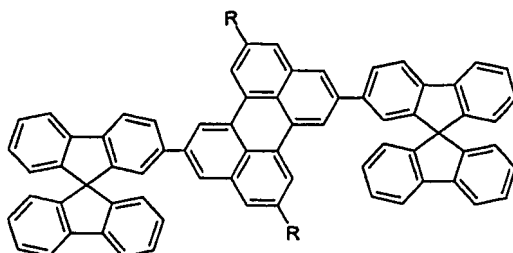
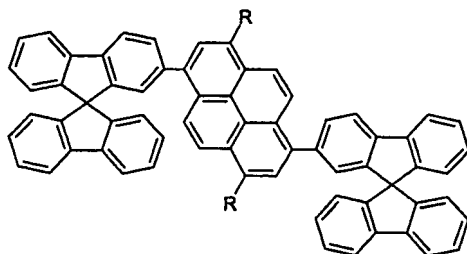
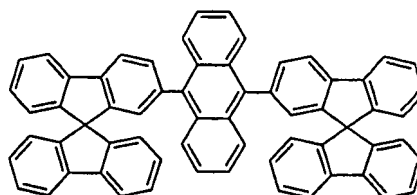
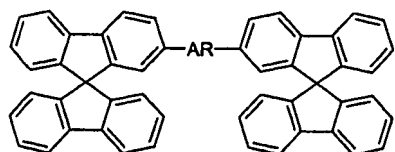
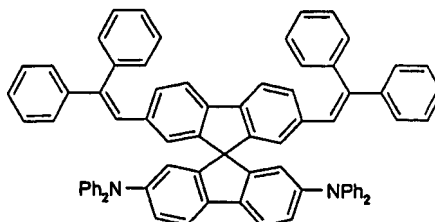
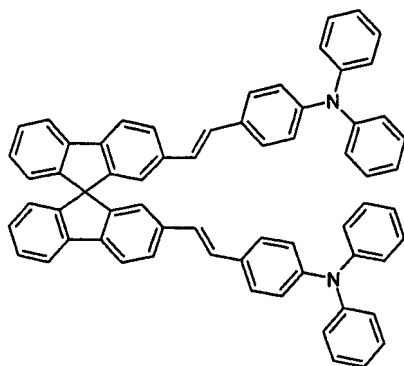




mit Z =



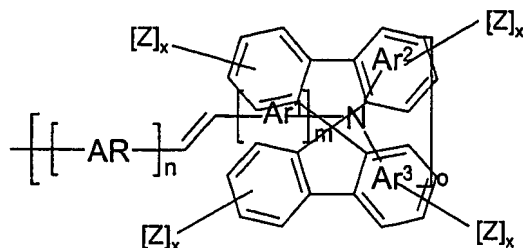
Formel (I)



AR, Ar¹, Ar² und Ar³ stehen hier für aromatische oder heteroaromatische Cyclen mit 4 bis 40 C-Atomen; n entspricht 0, 1 oder 2; m entspricht 1 oder 2, o entspricht 1, 2, 3, 4, 5 oder 6; die Substituenten R sollen nur eine bevorzugte Position von derartigen Gruppen angeben und sind hier nicht weiter einschränkend zu betrachten. Die Reste Z in Formel (I) können mehrfach an einem aromatischen Ring vorliegen.

Die Verbindungen der Formel (I) sind neu.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Verbindungen der Formel (I), bei denen Z für eine oder mehrere Gruppen der Formel



Formel (I)

steht und worin für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

AR, Ar¹, Ar² und Ar³ sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden aromatischen oder heteroaromatischen Cyclen mit 4 bis 40 C-Atomen, welche an den freien Positionen mit Substituenten R¹ substituiert sein können;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1 oder 2;

o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3, 4, 5 oder 6; wobei AR sowohl an Ar² als auch an Ar³ als auch an beide in Form eines Dendrimers gebunden sein kann;

x ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, mit der Maßgabe, daß die Summe aller Indizes x ungleich null ist,

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R², O, S,

-CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R¹ substituiert sein können, oder Cl, F, CN, N(R²)₂, B(R²)₂, wobei auch zwei oder mehrere Reste R¹ miteinander ein aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können;

R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch

durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können.

Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können beispielsweise wie folgt dargestellt werden:

1. ITO beschichtetes Substrat: Als Substrat wird bevorzugt mit ITO beschichtetes Glas mit möglichst niedrigen bzw. keinen ionischen Verunreinigungen, wie z. B. Flachglas von den Firmen Merck-Balzers oder Akaii, verwendet. Es können aber auch andere mit ITO beschichtete transparente Substrate, wie z. B. flexible Kunststoffolien oder Lamine verwendet werden. Das ITO muß eine möglichst hohe Leitfähigkeit mit einer hoher Transparenz verbinden. ITO-Schichtdicken zwischen 50 und 200 nm haben sich als besonders geeignet herausgestellt. Die ITO Beschichtung muß möglichst flach, bevorzugt mit einer Rauigkeit unter 2 nm, sein. Die Substrate werden zunächst mit 4%igen Dekonex in deionisierten Wasser vorgereinigt. Danach wird das ITO beschichtete Substrat entweder mindestens 10 Minuten mit Ozon oder einige Minuten mit Sauerstoffplasma behandelt oder kurze Zeit mit einer Excimer-Lampe bestrahlt.
2. Lochinjektions-Schicht (Hole Injection Layer = HIL): Als HIL wird entweder ein Polymer oder eine niedermolekulare Substanz verwendet. Besonders geeignet sind die Polymere Polyanilin (PANI) oder Polythiophen (PEDOT) und deren Derivate. Es handelt sich meist um 1 bis 5%ige wässrige Dispersionen, welche in dünnen Schichten zwischen 20 und 200 nm, bevorzugt zwischen 40 und 150 nm Schichtdicke auf das ITO-Substrat durch Spincoaten, Inkjet-Drucken oder andere Beschichtungsverfahren aufgebracht werden. Danach werden die mit PEDOT oder PANI beschichteten ITO-Substrate getrocknet. Für die Trocknung bieten sich mehrere Verfahren an. Herkömmlich werden die Filme im Trockenofen 1 bis 10 Minuten zwischen 110 und 200 °C, bevorzugt zwischen 150 und 180 °C getrocknet. Aber auch neuere Trocknungsverfahren, wie z. B. Bestrahlung mit IR(Infrarot)-Licht, führen zu sehr guten Resultaten, wobei die Bestrahlungsdauer nur einige Sekunden dauert. Als niedermolekulares Material werden bevorzugt dünne Schichten zwischen 5 und 30 nm Kupfer-phthalocyanin (CuPc) verwendet. Herkömmlich wird CuPc in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar, besonders bevorzugt kleiner 10^{-7} mbar aufgedampft. Aber auch neuere Verfahren wie die OPVD (Organic Physical Vapour Deposition) oder LITI (Light Induced Thermal Imaging) sind für die Beschichtung niedermolekularer Materialien geeignet. Alle HIL müssen nicht nur sehr gut Löcher injizieren, sondern auch sehr gut auf ITO und Glas haften; dies ist sowohl für CuPc als auch für PEDOT und PANI der Fall. Eine besonders niedrige Absorption im sichtbaren Bereich und damit eine hohe Transparenz zeigen PEDOT und PANI, welches eine weitere notwendige Eigenschaft für die HIL ist.
3. Eine oder mehrere Lochtransport-Schichten (Hole Transport Layer = HTL): Bei den meisten OLEDs sind eine oder mehrere HTLs Voraussetzung für eine gute Effizienz und hohe Stabilität. Dabei erreicht man mit einer Kombination von zwei Schichten beispielsweise bestehend aus Triarylaminen wie MTDATA (4,4',4''-Tris(N-3-

methoxyphenyl)-N-phenyl-amino)-triphenylamin) oder NaphDATA (4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl)-N-phenyl-amino)-triphenylamin) als erste HTL und NPB (N,N'-Di(naphth-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin) oder Spiro-TAD (Tetrakis(2,2',7,7'-diphenylamino)-spiro-9,9'-bifluoren) als zweiter HTL sehr gute Ergebnisse. MTDATA oder NaphDATA bewirken eine Erhöhung der Effizienz in den meisten OLEDs um ca. 20 – 40%; wegen der höheren Glasktemperatur T_g wird NaphData ($T_g = 130\text{ °C}$) gegenüber MTDATA ($T_g = 100\text{ °C}$) bevorzugt. Als zweite Schicht wird Spiro-TAD ($T_g = 130\text{ °C}$) wegen der höheren T_g gegenüber NPB ($T_g = 95\text{ °C}$) bevorzugt. Weiterhin erreicht man für blaue OLEDs mit Spiro-TAD bessere Effizienzen. MTDATA bzw. NaphDATA haben eine Schichtdicke zwischen 5 und 100 nm, bevorzugt 10 und 60 nm, besonders bevorzugt zwischen 15 und 40 nm. Für dickere Schichten benötigt man etwas höhere Spannungen, um die gleiche Helligkeit zu erreichen; gleichzeitig verringert sich die Anzahl der Defekte. Spiro-TAD bzw. NPB haben eine Schichtdicke zwischen 5 und 150 nm, bevorzugt 10 und 100 nm, besonders bevorzugt zwischen 20 und 60 nm. Mit zunehmender Schichtdicke von NPB und den meisten anderen Triarylaminen benötigt man höhere Spannungen für gleiche Helligkeiten. Die Schichtdicke von Spiro-TAD hat jedoch nur einen geringfügigen Einfluß auf die Strom-Spannungs-Elektrolumineszenz-Kennlinien, d. h. die benötigte Spannung, um ein bestimmte Helligkeit zu erreichen, hängt nur geringfügig von der Spiro-TAD Schichtdicke ab. Alle Materialien werden in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar, besonders bevorzugt kleiner 10^{-7} mbar aufgedampft. Die Aufdampfraten können zwischen 0.01 und 10 nm/s bevorzugt 0.1 und 1 nm/s betragen. Für die HTL gilt das gleiche wie für die HIL; neuere Verfahren wie die OPVD (Organic Physical Vapour Deposition) oder LITI (Light Induced Thermal Imaging) sind für die Beschichtung niedermolekularer Materialien geeignet.

4. Emissions-Schicht (Emission Layer = EML): Diese Schicht kann teilweise mit den Schichten 3 und/oder 5 zusammenfallen. Sie besteht z. B. aus einem Wirtsmaterial und gleichzeitigem Fluoreszenzfarbstoff, wie Spiro-DPVBI (2,2',7,7'-Tetrakis-(2,2-diphenyl-vinyl)-spiro-9,9'-bifluoren) und einem Lochtransportmaterial, wie z. B. Spiro-TAD. Gute Resultate erreicht man bei einer Konzentration von 5 – 10 % Spiro-TAD in Spiro-DPVBI bei einer EML- Schichtdicke von 15 – 70 nm bevorzugt 20 – 50 nm. Alle Materialien werden in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar, besonders bevorzugt kleiner 10^{-7} mbar aufgedampft. Die Aufdampfraten können zwischen 0.01 und 10 nm/s, bevorzugt 0.1 und 1 nm/s betragen. Für die EML gilt das gleiche wie für die HIL und HTL; neuere Verfahren wie die OPVD oder LITI sind für die Beschichtung niedermolekularer Materialien geeignet. Für dotierte Schichten hat die OPVD besonders großes Potential, weil das Einstellen von beliebigen Mischungsverhältnissen besonders gut gelingt. Ebenfalls lassen sich die Konzentrationen der Dotanden kontinuierlich verändern. Somit sind bei der OPVD die Voraussetzung für die Verbesserung der Elektrolumineszenz-Vorrichtung optimal.
5. Eine Elektronentransport- und Lochblockier-Schicht (Hole Blocking Layer = HBL): Als HBL-Material hat sich besonders BCP (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin = Bathocuproin) als sehr wirkungsvoll gezeigt. Eine dünne Schicht von 3 – 20 nm,

bevorzugt 5 – 10 nm erhöht die Effizienz sehr effektiv. Alle Materialien werden in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar, besonders bevorzugt kleiner 10^{-7} mbar aufgedampft. Die Aufdampfraten können zwischen 0.01 und 10 nm/s, bevorzugt 0.1 und 1 nm/s betragen. Unter anderem ist die OPVD ein weiteres Verfahren, um diese Materialien auf ein Substrat aufzubringen.

6. Elektronentransport-Schicht (Electron Transport Layer = ETL): Als ETL-Materialien sind Metall-hydroxy-chinolate gut geeignet; besonders Aluminium-tris-8-hydroxy-chinolat (AlQ_3) hat sich als einer der stabilsten Elektronenleiter herausgestellt. Alle Materialien werden in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar, besonders bevorzugt kleiner 10^{-7} mbar aufgedampft. Die Aufdampfraten können zwischen 0.01 und 10 nm/s, bevorzugt 0.1 und 1 nm/s betragen. Für die EML gilt das gleiche wie für die HIL und HTL; neuere Verfahren wie die OPVD oder LITI sind für die Beschichtung niedermolekularer Materialien geeignet.
7. Elektroneninjektions-Schicht (Electron Injection Layer = EIL): Eine dünne Schicht mit einer Schichtdicke zwischen 0.2 und 8 nm, bevorzugt 0.5 – 5 nm bestehend aus einem Material mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten, insbesondere anorganische Fluoride und Oxide, wie z. B. LiF , Li_2O , BaF_2 , MgO , NaF und weitere Materialien, hat sich als EIL als besonders gut herausgestellt. Speziell in Kombination mit Al führt diese zusätzliche Schicht zu einer deutlichen Verbesserung der Elektroneninjektion und damit zu verbesserten Resultaten bezüglich Lebensdauer, Quanten- und Leistungseffizienz. Alle Materialien werden in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar, besonders bevorzugt kleiner 10^{-7} mbar aufgedampft. Die Aufdampfraten können zwischen 0.01 und 1 nm/s, bevorzugt 0.1 und 0.5 nm/s betragen.
8. Kathode: Hier werden in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metallegierungen mit niedriger Austrittsarbeit verwendet, so z. B. Ca, Ba, Cs, K, Na, Mg, Al, In, Mg/Ag. Alle Materialien werden in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar, besonders bevorzugt kleiner 10^{-7} mbar aufgedampft. Die Aufdampfraten können zwischen 0.01 und 1 nm/s, bevorzugt 0.1 und 0.5 nm/s betragen.
9. Verkapselung: Eine effektive Einkapselung der organischen Schichten inklusive der EIL und der Kathode ist für Organische Elektrolumineszenz-Vorrichtungen unerlässlich. Wenn das organische Display auf einem Glassubstrat aufgebaut ist, gibt es mehrere Möglichkeiten. Eine Möglichkeit ist das Verkleben des gesamten Aufbaus mit einer zweiten Glas- oder Metallplatte. Dabei haben sich Zwei-Komponenten- oder UV-härtende-Epoxykleber als besonders geeignet erwiesen. Dabei kann die Elektrolumineszenz-Vorrichtung vollständig oder aber auch nur am Rand verklebt werden. Wird das organische Display nur am Rand verklebt, kann man die Haltbarkeit zusätzlich verbessern, indem man einen sogenannten Getter hinzufügt. Dieser Getter besteht aus einem sehr hygroskopischen Material, insbesondere Metalloxide, wie z. B. BaO , CaO usw., welches eindringendes Wasser und Wasserdämpfe bindet. Eine zusätzliche Bindung von Sauerstoff erreicht man mit Gettermaterialien, wie z. B. Ca, Ba usw.. Bei flexiblen Substraten ist besonders auf eine hohe Diffusionsbarriere zu achten.

Hier haben sich insbesondere Lamine aus alternierenden dünnen Kunststoff- und anorganischen Schichten (z. B. SiO_x oder SiN_x) bewährt.

10. Anwendungsspektrum: Der unter den Punkten 1 – 9 beschriebene Aufbau ist sowohl für monochrome als auch für vollfarbige passiv- bzw. aktiv-betriebene Matrix Displays für tragbare Geräte, wie z. B. Mobiltelefone, PDAs, Camcorder und anderen Anwendungen, geeignet. Bei Passiv-Matrix Displays benötigt man je nach Anzahl der Bildpunkte 1000 bis mehrere 100.000 cd/m^2 Spitzen-Helligkeit; erste Anwendungen liegen zwischen 5000 und 20000 cd/m^2 Spitzen-Helligkeit. Für vollfarbige großflächige hochauflösende Displays wird die Aktiv-Matrix Steuerung bevorzugt. Die benötigte Helligkeit der einzelnen Pixel liegt zwischen 50 und 1000 cd/m^2 , bevorzugt zwischen 100 und 300 cd/m^2 . Auch hierfür eignet sich der unter den Punkten 1 – 9 beschriebene Aufbau. Aktiv-Matrix Steuerung ist für alle Display Anwendungen (wie z. B. Mobiltelefone, PDAs und andere Anwendungen) geeignet, besonders aber auch für großflächige Anwendungen, wie z. B. in Laptops und Fernseher. Weitere Anwendungen sind weiße oder farbige Hinterleuchtungen für monochrome oder mehrfarbige Anzeigeelemente (wie z. B. im Taschenrechner, Mobiltelefone und anderen tragbaren Anwendungen), großflächige Anzeigen (wie z. B. Verkehrsschilder, Plakate und anderen Anwendungen), bzw. Beleuchtungselemente in allen Farben und Formen.

Wie oben beschrieben kann die Herstellung der erfindungsgemäßen Vorrichtungen, außer durch Sublimationsverfahren oder OPVD-Verfahren auch durch spezielle Druckverfahren (wie das genannte LITI) durchgeführt werden. Dies hat sowohl Vorteile hinsichtlich der Skalierbarkeit der Fertigung, als auch bezüglich der Einstellung von Mischungsverhältnissen in verwendeten Blend-Schichten.

Hierfür ist es aber in aller Regel nötig, entsprechende Schichten (für LITI: Transfer-Schichten) zu präparieren, welche dann erst auf das eigentliche Substrat übertragen werden.

In diesen Schichten ist dann (zusätzlich zu eventuell nötigen Hilfsstoffen, die für den Transfer-Schritt erforderlich sind) die Mischung aus Lochleitermaterial und Emittermaterial, wie oben beschrieben, im gewünschten Verhältnis enthalten. Auch diese Schichten sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung, ebenso wie Verwendung dieser Schichten zur Herstellung erfindungsgemäßer Vorrichtungen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Vorrichtungen kann auch durch andere Druckverfahren, wie zum Beispiel Ink-Jet Printing (Tintenstrahl-Druckverfahren) durchgeführt werden.

Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im weiteren folgenden Beispielen wird nur auf Organische Leuchtdioden und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, entsprechende erfindungsgemäße Schichten herzustellen und anzuwenden,

z. B. für Organische Solarzellen (O-SCs), Organische Feldeffekttransistoren (O-FETs) oder auch Organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige weitere Anwendungen zu nennen.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus der Beschreibung und den aufgeführten Beispielen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Vorrichtungen herstellen.

Beispiele:

Die unten aufgezählten Beispiele hatten folgenden Schichtaufbau:

Glas / ITO (80 nm) / HIL (60 nm) / HTL-1 (20 nm) / HTL-2 (20 nm) / EML (20 – 40 nm) / ETL (10 – 20 nm) / Metall-1 (5 nm) / Metall-2 (150 nm). Die Beispiele 10 und 11 enthielten zusätzlich zwischen EML und ETL eine Blockierschicht für Löcher (HBL). Daraus ergab sich hierfür folgender Schichtaufbau: Glas / ITO (80 nm) / HIL (60 nm) / HTL-1 (20 nm) / HTL-2 (20 nm) / EML (20 – 40 nm) / HBL (5 – 10 nm) / ETL (10 – 20 nm) / Metall-1 (5 – 10 nm) / Metall-2 (150 nm).

- Mit 80 nm ITO beschichtetes Glas wurde von Merck-Balzers bezogen.
- Als HIL wurde eine 60 nm dicke Schicht PANI von der Firma Covion (Pat 010) oder eine 60 nm dicke Schicht PEDOT von der Firma Bayer (Baytron P 4083) verwendet. Die PANI-Schicht wurde aus einer 4%-igen Dispersion durch Spincoating bei 4000 rpm hergestellt. Die entstandene Schicht wurde bei 180 °C fünf Minuten getempert. Die PEDOT-Schicht wurde aus einer 2%-igen Dispersion durch Spincoating bei 3000 rpm hergestellt. Die entstandene Schicht wurde bei 110 °C fünf Minuten getempert.
- Als HTL-1 wurde NaphDATA von der Firma Syntec verwendet. Dieses Material wurde vor der Verwendung in OLEDs durch Sublimation aufgereinigt.
- Als HTL-2 wurde Spiro-TAD von der Firma Covion verwendet.
- Die EML ist in den Beispielen 1-13 genauer beschrieben.
- Als HBL wurde BCP von der Firma ABCR verwendet. Dieses Material wurde vor der Verwendung in OLEDs durch Sublimation aufgereinigt.
- Als ETL wurde AlQ₃ von der Firma Covion verwendet.
- Als Metall-1 wurde Ba von der Firma Aldrich verwendet.
- Als Metall-2 wurde Ag von der Firma Aldrich verwendet.

Die organischen Materialien (HTL-1 / HTL-2 / EML / (HBL) / ETL) wurden in einer von Covion umgebauten Aufdampfapparatur von Pfeiffer-Vakuum bei einem Druck < 10⁻⁶ mbar nacheinander aufgedampft. Die Anlage war mit einer automatischen Raten- und Schichtdicken-Kontrolle ausgestattet. Die ungemischten EML-Schichten, die als Referenz hergestellt wurden, wurden genauso wie HTL-1, HTL-2, ETL und HBL in der Pfeiffer Aufdampfapparatur bei einem Druck < 10⁻⁶ mbar aufgedampft. Bei den gemischten EML-Schichten (Mischungen aus zwei verschiedenen Materialien) wurden zwei Materialien gleichzeitig aufgedampft. Die in den Beispielen beschriebenen Konzentrationen wurden erreicht, indem die Raten entsprechend den Mischungsverhältnissen eingestellt wurden. Die

Metalle (Metall-1 / Metall-2) wurden in einer von Covion umgebauten Aufdampfapparatur von Balzers bei einem Druck $<10^{-8}$ mbar aufgedampft. Die Anlage war ebenfalls mit einer automatischen Raten- und Schichtdicken-Kontrolle ausgestattet.

- 5 Die in den Beispielen aufgeführten Substanzen der Mischungen sind im Anschluß an die Beispiele nochmals dargestellt.

Beispiel 1:

Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = Spiro-DPVBi (+ Spiro-TAD) / AlQ₃ / Ba / Ag. Die beiden Materialien der EML (die Substanzen Spiro-DPVBi + Spiro-TAD) wurden von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus einer Mischung der beiden Substanzen (Spiro-DPVBi + Spiro-TAD), wobei Spiro-TAD einen Anteil von 10% hatte. Des weiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz Spiro-TAD in der EML hergestellt. Im Falle der Mischung in der EML erhöhte sich die Lebensdauer der OLED um einen Faktor 3 im Vergleich zur Referenz-OLED von ca. 1500 h auf 4500 h. Gleichzeitig wurde die photometrische Effizienz (Einheit cd/A) um ca. 10% verbessert und die Leistungseffizienz wurde ebenfalls erhöht. Stellte man eine Mischung aus Spiro-TAD und Spiro-DPVBi mit einer Konzentration von 15% an Spiro-DPVBi her, so erhöhte sich die Lebensdauer um einen Faktor 4 von ca. 1500 h auf 6000 h. Des weiteren wurden steilere I-U-EL Kennlinien erhalten, d. h. um eine bestimmte Helligkeit zu erreichen, wurden niedrigere Spannungen benötigt, z. B. für eine Helligkeit von 100 cd/m² statt 5,5 V nur noch 4,5 V.

Beispiel 2:

Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = Spiro-DPVBi (+ Spiro-AA2) / AlQ₃ / Ba / Ag. Die beiden Materialien der EML (die Substanzen Spiro-DPVBi und Spiro-AA2) wurden von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus einer Mischung der beiden Substanzen (Spiro-DPVBi und Spiro-AA2), wobei Spiro-AA2 einen Anteil von 10% hatte. Des weiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz Spiro-AA2 in der EML hergestellt. Im Falle der Mischung in der EML erhöhte sich die Lebensdauer der OLED um einen Faktor > 8 im Vergleich zur Referenz-OLED von ca. 1500 h auf > 12000 h. Des weiteren wurden steilere I-U-EL Kennlinien erhalten, d. h. um eine bestimmte Helligkeit zu erreichen, wurden niedrigere Spannungen benötigt, z. B. für eine Helligkeit von 100 cd/m² statt 5.5 V nur noch 4.5 V.

Beispiel 3:

Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = Spiro-Ant1 (+ Spiro-TAD) / AlQ₃ / Ba / Ag. Die beiden Materialien der EML (die Substanzen Spiro-Ant1 und Spiro-TAD) wurden von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus einer Mischung der beiden Substanzen (Spiro-Ant1 und Spiro-TAD), wobei Spiro-TAD einen Anteil von 50% hatte. Des weiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz Spiro-TAD in der EML hergestellt. Im Falle der Mischung in der

EML erhöhte sich die Lebensdauer der OLED um einen Faktor >100 im Vergleich zur Referenz-OLED von ca. 100 h auf >10000 h. Des weiteren wurden steilere I-U-EL Kennlinien erhalten, d. h. um eine bestimmte Helligkeit zu erreichen, wurden niedrigere Spannungen benötigt, z. B. für eine Helligkeit von 100 cd/m^2 statt 6 V nur noch 4.5 V.

5

Beispiel 4:

Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = Spiro-Ant2 (+ Spiro-TAD) / AlQ_3 / Ba / Ag. Die beiden Materialien der EML (die Substanzen Spiro-Ant2 und Spiro-TAD) wurden von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus einer Mischung der beiden Substanzen (Spiro-Ant2 und Spiro-TAD), wobei Spiro-TAD einen Anteil von 10% hatte. Des weiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz Spiro-TAD in der EML hergestellt. Im Falle der Mischung in der EML erhöhte sich die Lebensdauer der OLED um einen Faktor >3 im Vergleich zur Referenz-OLED von ca. 300 h auf >900 h. Des weiteren wurden steilere I-U-EL Kennlinien erhalten, d. h. um eine bestimmte Helligkeit zu erreichen, wurden niedrigere Spannungen benötigt, z. B. für eine Helligkeit von 100 cd/m^2 statt 6.5 V nur noch 5.5 V.

10

15

Beispiel 5:

Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = Spiro-Pyren (+ Spiro-TAD) / AlQ_3 / Ba / Ag. Die beiden Materialien der EML (die Substanzen Spiro-Pyren und Spiro-TAD) wurden von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus einer Mischung der beiden Substanzen (Spiro-Pyren und Spiro-TAD), wobei Spiro-TAD einen Anteil von 10% hatte. Des weiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz Spiro-TAD in der EML hergestellt. Im Falle der Mischung in der EML erhöhte sich die Lebensdauer der OLED um einen Faktor 3 im Vergleich zur Referenz-OLED von ca. 1500 h auf 4500 h. Gleichzeitig wurde die photometrische Effizienz (Einheit cd/A) um bis zu 20% verbessert, und die Leistungseffizienz wurde ebenfalls erhöht. Des weiteren wurden steilere I-U-EL Kennlinien erhalten, d. h. um eine bestimmte Helligkeit zu erreichen, wurden niedrigere Spannungen benötigt, z. B. für eine Helligkeit von 100 cd/m^2 statt 5.5 V nur noch 4.5 V.

20

25

30

Beispiel 6:

Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = TBPP (+ Spiro-TAD) / AlQ_3 / Ba / Ag. Die beiden Materialien der EML (die Substanzen TBPP und Spiro-TAD) wurden von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus einer Mischung der beiden Substanzen (TBPP und Spiro-TAD), wobei Spiro-TAD einen Anteil von 10% hatte. Des weiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz Spiro-TAD in der EML hergestellt. Im Falle der Mischung in der EML erhöhte sich die Lebensdauer der OLED um einen Faktor 10 im Vergleich zur Referenz-OLED von ca. 500 h auf 5000 h. Gleichzeitig wurde die photometrische Effizienz (Einheit cd/A) um bis zu 100% verbessert, und die Leistungseffizienz wurde ebenfalls erhöht. Des weiteren wurden steilere I-U-EL Kennlinien erhalten, d. h. um eine bestimmte Helligkeit zu erreichen, wurden

35

40

niedrigere Spannungen benötigt, z. B. für eine Helligkeit von 100 cd/m² statt 7 V nur noch 6 V.

Beispiel 7:

Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = DTBTD (+ Spiro-TAD) / AlQ₃ / Ba / Ag. Die beiden Materialien der EML (die Substanzen DTBTD und Spiro-TAD) wurden von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus einer Mischung der beiden Substanzen (DTBTD und Spiro-TAD), wobei Spiro-TAD einen Anteil von 10% hatte. Des weiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz Spiro-TAD in der EML hergestellt. Im Falle der Mischung in der EML erhöhte sich die Lebensdauer der OLED um einen Faktor 8 im Vergleich zur Referenz-OLED von ca. 500 h auf 4000 h.

Beispiel 8:

Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = BDPBTD (+ Spiro-TAD) / AlQ₃ / Ba / Ag. Die beiden Materialien der EML (die Substanzen BDPBTD und Spiro-TAD) wurden von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus einer Mischung der beiden Substanzen (BDPBTD und Spiro-TAD), wobei Spiro-TAD einen Anteil von 90% hatte. Des weiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz Spiro-TAD in der EML hergestellt. Im Falle der Mischung in der EML erhöhte sich die Lebensdauer der OLED um einen Faktor >10 im Vergleich zur Referenz-OLED von ca. 1000 h auf >10000 h. Gleichzeitig wurde die photometrische Effizienz (Einheit cd/A) um bis zu 100% verbessert, und die Leistungseffizienz wurde ebenfalls erhöht. Des weiteren wurden steilere I-U-EL Kennlinien erhalten, d. h. um eine bestimmte Helligkeit zu erreichen, wurden niedrigere Spannungen benötigt, z. B. für eine Helligkeit von 100 cd/m² statt 8 V nur noch 5 V.

Beispiel 9:

Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = BDTBTD (+ Spiro-TAD) / AlQ₃ / Ba / Ag. Die beiden Materialien der EML (die Substanzen BDTBTD und Spiro-TAD) wurden von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus einer Mischung der beiden Substanzen (BDTBTD und Spiro-TAD), wobei Spiro-TAD einen Anteil von 90% hatte. Des weiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz Spiro-TAD in der EML hergestellt. Im Falle der Mischung in der EML erhöhte sich die Lebensdauer der OLED um einen Faktor 10 im Vergleich zur Referenz-OLED von ca. 1000 h auf >10000 h. Gleichzeitig wurde die photometrische Effizienz (Einheit cd/A) um bis zu 400% verbessert, und die Leistungseffizienz wurde ebenfalls erhöht. Des weiteren wurden steilere I-U-EL Kennlinien erhalten, d. h. um eine bestimmte Helligkeit zu erreichen, wurden niedrigere Spannungen benötigt, z. B. für eine Helligkeit von 100 cd/m² statt 9 V nur noch 6 V.

Beispiel 10:

Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen unter Einbeziehung der HBL: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = IrPPy (+Spiro-Carbazol) / BCP / AlQ₃ / Ba / Ag. IrPPy wurde von Covion synthetisiert, und Spiro-Carbazol wurde von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus einer Mischung der beiden Substanzen (IrPPy und Spiro-Carbazol), wobei Spiro-Carbazol einen Anteil von 90% hatte. Des weiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz Spiro-Carbazol in der EML hergestellt. Die photometrische Effizienz (Einheit cd/A) wurde um bis zu 500% verbessert, und die Leistungseffizienz wurde ebenfalls erhöht. Des weiteren wurden steilere I-U-EL Kennlinien erhalten, d. h. um eine bestimmte Helligkeit zu erreichen, wurden niedrigere Spannungen benötigt, z. B. für eine Helligkeit von 100 cd/m² statt 9 V nur noch 6 V.

Beispiel 11:

Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen unter Einbeziehung der HBL: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = IrPPy (+Spiro-4PP6) / BCP / AlQ₃ / Ba / Ag. IrPPy wurde von Covion synthetisiert, und Spiro-4PP6 wurde von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus einer Mischung der beiden Substanzen (IrPPy und Spiro-4PP6), wobei Spiro-4PP6 einen Anteil von 90% hatte. Des weiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz Spiro-4PP6 in der EML hergestellt. Die photometrische Effizienz (Einheit cd/A) wurde um bis zu 400% verbessert, und die Leistungseffizienz wurde ebenfalls erhöht. Des weiteren wurden steilere I-U-EL Kennlinien erhalten, d. h. um eine bestimmte Helligkeit zu erreichen, wurden niedrigere Spannungen benötigt, z. B. für eine Helligkeit von 100 cd/m² statt 9 V nur noch 5.5 V.

Beispiel 12:

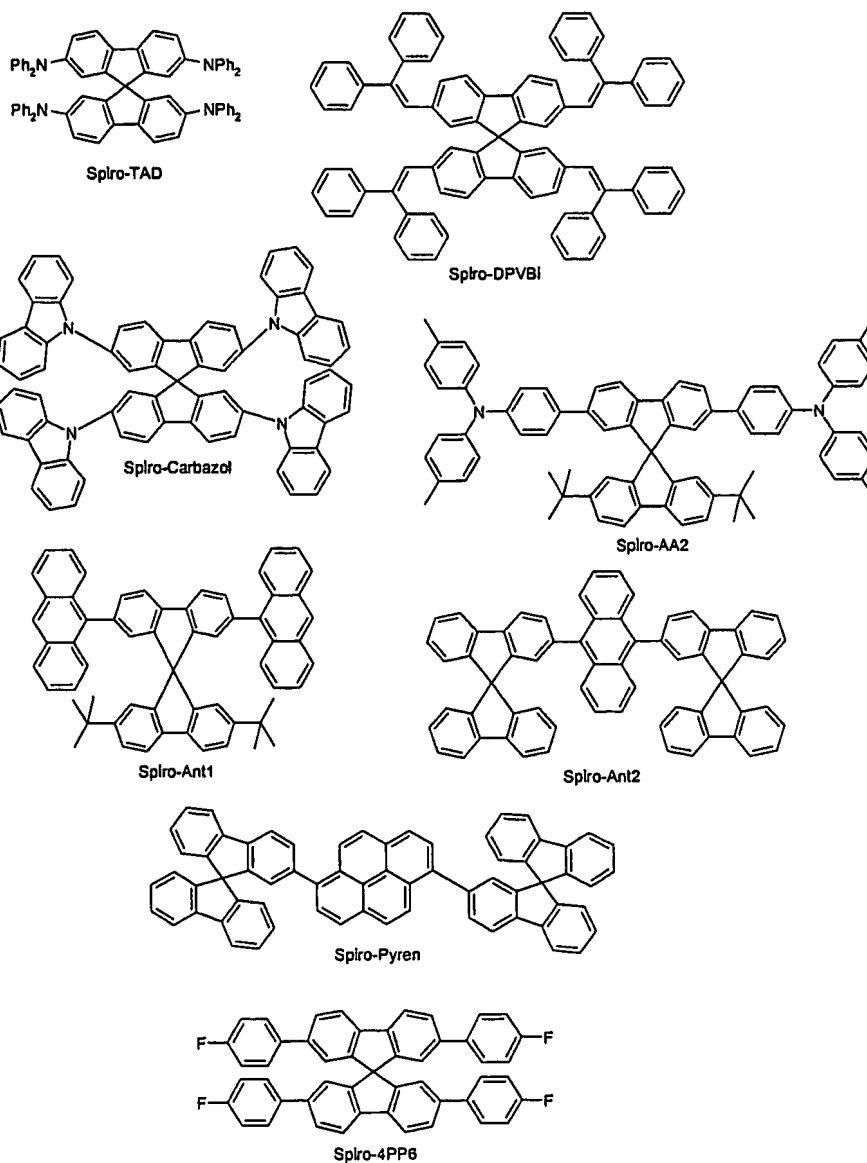
Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = Spiro-Ant2 (+CPB) / AlQ₃ / Ba / Ag. Die beiden Materialien der EML (die Substanzen Spiro-Ant2 und CPB) wurden von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus einer Mischung der beiden Substanzen (Spiro-Ant2 und CPB), wobei CPB einen Anteil von 20% hatte. Des weiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz CPB in der EML hergestellt. Im Falle der Mischung in der EML erhöhte sich die Lebensdauer der OLED um einen Faktor 6 im Vergleich zur Referenz-OLED von ca. 300 h auf >1800 h. Des weiteren wurden steilere I-U-EL Kennlinien erhalten, d. h. um eine bestimmte Helligkeit zu erreichen, wurden niedrigere Spannungen benötigt, z. B. für eine Helligkeit von 100 cd/m² statt 7 V nur noch 6 V. Zusätzlich verbesserten sich die Farbkoordinaten: Bei der Referenz-OLED wurden CIE-Werte von x = 0.15 und y = 0.15 erreicht, mit einem Anteil von 20 % CPB wurden x = 0.15 und y = 0.12 erreicht.

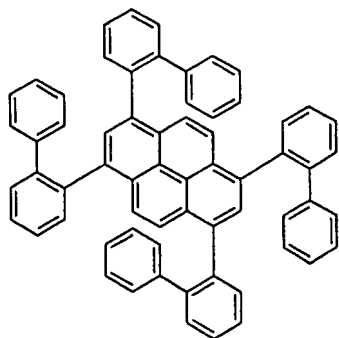
Beispiel 13:

Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = Spiro-Pyren (+CPB) / AlQ₃ / Ba / Ag. CPB wurde von Covion synthetisiert, und Spiro-Pyren wurde von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus einer Mischung der beiden Substanzen (Spiro-Pyren und CPB), wobei CPB

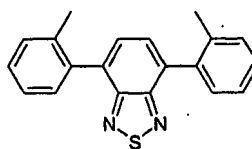
einen Anteil von 10% hatte. Des weiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz CPB in der EML hergestellt. Im Falle der Mischung in der EML erhöhte sich die Lebensdauer der OLED um einen Faktor 6 im Vergleich zur Referenz-OLED von ca. 300 h auf >1800 h. Des weiteren wurden steilere I-U-EL Kennlinien erhalten, d. h. um eine bestimmte Helligkeit zu erreichen, wurden niedrigere Spannungen benötigt, z. B. für eine Helligkeit von 100 cd/m² statt 7 V nur noch 6 V. Zusätzlich verbesserten sich die Farbkoordinaten: Bei der Referenz-OLED wurden CIE-Werte von x = 0.15 und y = 0.20 erreicht, mit einem Anteil von 10 % CPB wurden x = 0.15 und y = 0.17 erreicht.

Zur besseren Übersichtlichkeit sind die in den oben aufgeführten Beispiele genannten Substanzen im folgenden nochmals aufgeführt:

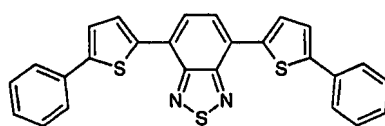




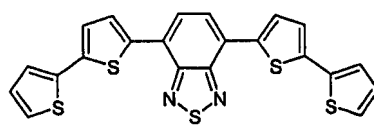
TBPP



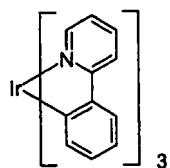
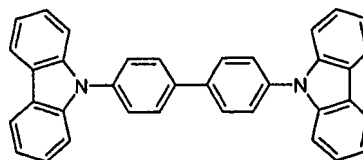
DTBTD



BDPBTD



BDTBTD

Ir(PPy)₃

CPB

Patentansprüche

1. Organische Elektrolumineszenz-Vorrichtung, die mindestens eine emittierende Schicht (EML) aufweist, wobei diese eine Mischung aus mindestens einem Lochleitermaterial und mindestens einem zur Emission befähigten Emissionsmaterial enthält, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der beiden Materialien ein oder mehrere Spiro-9,9'-bifluoreneinheiten enthält und das Gewichtsverhältnis von Lochleitermaterial zu Emissionsmaterial 1 : 99 bis 99 : 1 beträgt.
2. Organische Elektrolumineszenz-Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die emittierende Schicht (EML) eine Mischung aus mindestens einem Lochleitermaterial und mindestens einem zur Emission befähigten Emissionsmaterial enthält, wobei das HOMO des Lochleitermaterials im Bereich von 4.8 bis 5.8 eV (vs. Vakuum) liegt und die Verbindung mindestens eine substituierte oder unsubstituierte Diarylamino-gruppe, eine Triarylaminoeinheit oder eine Carbazolgruppierung aufweist und das zur Emission befähigte Emissionsmaterial ein oder mehrere Spiro-9,9'-bifluoreneinheiten enthält und das Gewichtsverhältnis von Lochleitermaterial zu Emissionsmaterial 1 : 99 bis 99 : 1 beträgt.
3. Organische Elektrolumineszenz-Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die emittierende Schicht (EML) eine Mischung aus mindestens einem Lochleitermaterial und mindestens einem zur Emission befähigten Emissionsmaterial enthält, wobei das HOMO des Lochleitermaterials im Bereich von 4.8 bis 5.8 eV (vs. Vakuum) liegt und die Verbindung ein oder mehrere Spiro-9,9'-bifluoreneinheiten und mindestens eine Gruppierung ausgewählt aus substituierten oder unsubstituierten Diarylamino-, Triarylamino-, Carbazol- oder Thiopheneinheiten enthält und das zur Emission befähigte Emissionsmaterial ausgewählt ist aus der Gruppe der Metallkomplexe, Stilbenamine, Stilbenarylene, kondensierten aromatischen oder heteroaromatischen Systeme, aber auch der phosphoreszierenden Schwermetallkomplexe, Rhodamine, Cumarine, substituierten oder unsubstituierten Aluminium-, Zink-, Gallium-hydroxy-chinolate, Bis(p-diarylaminostryl)-arylene, DPVBi (4,4'-Bis(2,2-diphenylvinyl)biphenyl) und analoge Verbindungen, Anthracene, Naphthacene, Pentacene, Pyrene, Perylene, Rubren, Chinacridone, Benzothiadiazol-Verbindungen, DCM (4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran), DCJTb ([2-(1,1-Dimethylethyl)-6-[2-(2,3,6,7-tetrahydro-1,1,7,7-tetramethyl-1H,5H-benzo[ij]chinolizin-9-yl)ethenyl]-4H-pyran-4-yliden]-propandinitril), Iridium-, Europium- oder Platinkomplexe, und das Gewichtsverhältnis von Lochleitermaterial zu Emissionsmaterial 1 : 99 bis 99 : 1 beträgt.
4. Organische Elektrolumineszenz-Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die emittierende Schicht (EML) eine Mischung aus mindestens einem Lochleitermaterial und mindestens einem zur Emission befähigten Emissionsmaterial enthält, wobei das HOMO des Lochleitermaterials im Bereich von 4.8

bis 5.8 eV (vs. Vakuum) liegt und die Verbindung ein oder mehrere Spiro-9,9'-bifluoreneinheiten und mindestens eine Gruppierung ausgewählt aus substituierten oder unsubstituierten Diarylamino-, Triarylamino-, Carbazol- oder Thiopheneinheiten enthält und das zur Emission befähigte Emissionsmaterial mindestens eine Spiro-9,9'-bifluoreneinheit enthält und das Gewichtsverhältnis von Lochleitermaterial zu Emissionsmaterial 1 : 99 bis 99 : 1 beträgt.

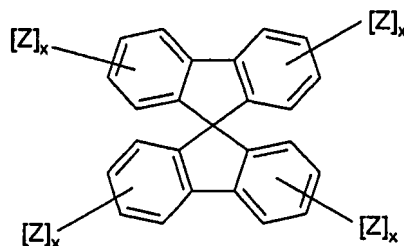
5. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Lochleitermaterial zu Emissionsmaterial 5 : 95 bis 80 : 20 beträgt.

6. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Lochleitermaterial zu Emissionsmaterial 5 : 95 bis 25 : 75 beträgt.

7. Organische Elektrolumineszenz-Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasstemperatur T_g der Lochleitermaterialien größer als 90 °C ist.

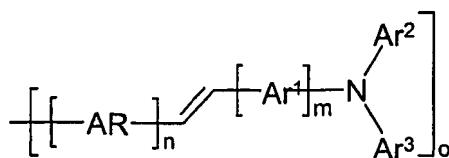
8. Organische Elektrolumineszenz-Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasstemperatur T_g der Emissionsmaterialien größer als 100 °C ist.

9. Verbindungen der Formel (I),



Formel (I)

bei denen Z für eine oder mehrere Gruppen der Formel



steht und worin für die Symbole und Indizes gilt:

AR, Ar¹, Ar² und Ar³ sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden aromatischen oder heteroaromatischen Cyclen mit 4 bis 40 C-Atomen, welche an den freien Positionen mit Substituenten R¹ substituiert sein können;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1 oder 2;

o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3, 4, 5 oder 6; wobei AR sowohl an Ar² als auch an Ar³ als auch an beide in Form eines Dendrimers gebunden sein kann;

x ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, mit der Maßgabe, daß die Summe aller Indizes x ungleich null ist,

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R², O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R¹ substituiert sein können, oder Cl, F, CN, N(R²)₂, B(R²)₂, wobei auch zwei oder mehrere Reste R¹ miteinander ein aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können;

R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R¹ substituiert sein können, steht.

10. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 9 zur Herstellung von Organischen Elektrolumineszenz-Vorrichtungen.

11. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren hergestellt werden.

12. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten mit dem OPVD (Organic Physical Vapour Deposition) Verfahren aufgebracht werden.

13. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten durch Drucktechniken aufgebracht werden.

14. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Drucktechnik um das Ink-Jet Verfahren handelt.

15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Drucktechnik um das LITI-Verfahren (Light Induced Thermal Imaging) handelt.

16. Organische Schichten zur Herstellung organischer Elektrolumineszenz-Vorrichtungen mit dem LITI Verfahren gemäß Anspruch 15, enthaltend mindestens ein Lochleitermaterial und mindestens ein zur Emission befähigtes Emissionsmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der beiden Materialien eine oder mehrere Spiro-9,9'-bifluoreneinheiten enthält und das Gewichtsverhältnis von Lochleitermaterial zu Emissionsmaterial 1 : 99 bis 99 : 1 beträgt.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Juli 2004 (15.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/058911 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09K 11/06**,
H01L 51/30, H05B 33/14, C07C 13/72

Veitshöchheim (DE). **STÖSSEL, Philipp** [DE/DE];
Hortensien-Ring 17, 65929 Frankfurt am Main (DE).
SPREITZER, Hubert [DE/DE]; Bruno-Taut-Strasse 20,
68519 Viernheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013927

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Dezember 2003 (09.12.2003)

(74) Anwälte: **DÖRR, Klaus** usw.; Industriepark Höchst, Geb.
F 821, 65926 Frankfurt (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, KR, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
102 61 545.4 23. Dezember 2002 (23.12.2002) DE

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): **COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS
GMBH** [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 8. Dezember 2005

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **VESTWEBER, Horst**
[DE/DE]; Denkmalstrasse 6, 34330 Gilserberg (DE).
GERHARD, Anja [DE/DE]; Humboldtstrasse 29, 97209

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) Bezeichnung: ORGANISCHES ELEKTROLUMINESZENZELEMENT

(57) Abstract: The invention relates to the improvement of organic electroluminescent devices. Said devices are characterised in that the emitting layer (EML) consists of a mixture of two substances, one having hole-conductive characteristics and the other having light-emitting characteristics and that at least one of said substances contains a spiro-9,9'-difluoro unit.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verbesserung Organischer Elektrolumineszenz-Vorrichtungen, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die emittierende Schicht (EML) aus einer Mischung zweier Substanzen besteht, wobei die eine lochleitende Eigenschaften und die andere lichtemittierende Eigenschaften aufweist und mindestens eine dieser Verbindungen eine Spiro-9,9'-bifluoreineinheit enthält.

WO 2004/058911 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/13927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K11/06 H01L51/30 H05B33/14 C07C13/72

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K H01L H05B C07C H01K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/077060 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ; PARHAM AMIR (DE); BECKER HEINRICH (DE)) 3 October 2002 (2002-10-03) page 23, line 19 - line 21 page 25, paragraphs 3,4	1-11
X	EP 1 220 339 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LAB) 3 July 2002 (2002-07-03) paragraphs [0233] - [0235]; claims	1-8, 11-16
X	SALBECK J; YU N; BAUER J; WEISSÖRTEL F; BESTGEN H: "Low molecular organic glasses for blue electroluminescence" SYNTHETIC METALS, vol. 91, 1997, pages 209-215, XP002277588 the whole document	1-8, 11-16
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 April 2004

Date of mailing of the international search report

04.08.2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentplan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 opa nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lehnert, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/13927

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/051850 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ; BECKER HEINRICH (DE); DROTT JACQUELINE) 4 July 2002 (2002-07-04) page 15, line 7 - line 10 -----	1-8, 11-16
A	SPREITZER H ET AL: "WHITE AND BLUE TEMPERATURE STABLE AND EFFICIENT OLEDs USING AMORPHOUS SPIRO TRANSPORT AND SPIRO EMITTING COMPOUNDS" PROCEEDINGS OF THE SPIE, SPIE, BELLINGHAM, VA, US, vol. 4105, 31 July 2000 (2000-07-31), pages 125-133, XP008017672 ISSN: 0277-786X the whole document -----	1-8, 11-16
A	WU C C ET AL: "HIGHLY BRIGHT BLUE ORGANIC LIGHT-EMITTING DEVICES USING SPIROBIFLUORENE-CORED CONJUGATED COMPOUNDS" 22 July 2002 (2002-07-22), APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, US, PAGE(S) 577-579 . XP001130317 ISSN: 0003-6951 the whole document -----	1-8, 11-16
A	TOKITO S ET AL: "Influence of hole transporting material on device performance in organic light-emitting diode" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 363, no. 1-2, March 2000 (2000-03), pages 290-293, XP004189329 ISSN: 0040-6090 the whole document -----	1-8, 11-16

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

EP03/13927

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

SEE SUPPLEMENTAL SHEET

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-8, 11(part) -16(part)

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely:

1. claims 1-8, 11 (part) – 16 (part)

organic electroluminescent device, containing an emitting layer with a mixture of a hole-conductive material and an emission material, containing one or a plurality of spiro-9,9'-bifluorene units;

2. claims 9, 10, 11 (part) – 16 (part)

spiro-9,9'-bifluorene compounds of formula (I), as described in claim 9; use of these compounds in organic electroluminescent devices.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/13927

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02077060 A	03-10-2002	WO 02077060 A1	03-10-2002
		EP 1381639 A1	21-01-2004
		US 2004135131 A1	15-07-2004
EP 1220339 A	03-07-2002	CN 1362747 A	07-08-2002
		EP 1220339 A2	03-07-2002
		JP 2002324680 A	08-11-2002
		SG 93298 A1	17-12-2002
		TW 545080 B	01-08-2003
		US 2002121860 A1	05-09-2002
WO 02051850 A	04-07-2002	CN 1483036 T	17-03-2004
		WO 02051850 A1	04-07-2002
		EP 1345948 A1	24-09-2003
		US 2004063981 A1	01-04-2004

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2004)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13927

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C09K11/06 H01L51/30 H05B33/14 C07C13/72

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K H01L H05B C07C H01K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/077060 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ; PARHAM AMIR (DE); BECKER HEINRICH (DE)) 3. Oktober 2002 (2002-10-03) Seite 23, Zeile 19 - Zeile 21 Seite 25, Absätze 3,4 -----	1-11
X	EP 1 220 339 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LAB) 3. Juli 2002 (2002-07-03) Absätze [0233] - [0235]; Ansprüche -----	1-8, 11-16
X	SALBECK J; YU N; BAUER J; WEISSÖRTEL F; BESTGEN H: "Low molecular organic glasses for blue electroluminescence" SYNTHETIC METALS, Bd. 91, 1997, Seiten 209-215, XP002277588 das ganze Dokument ----- -/--	1-8, 11-16

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. April 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04.08.2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lehnert, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13927

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/051850 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ; BECKER HEINRICH (DE); DROTT JACQUELINE) 4. Juli 2002 (2002-07-04) Seite 15, Zeile 7 - Zeile 10 -----	1-8, 11-16
A	SPREITZER H ET AL: "WHITE AND BLUE TEMPERATURE STABLE AND EFFICIENT OLEDs USING AMORPHOUS SPIRO TRANSPORT AND SPIRO EMITTING COMPOUNDS" PROCEEDINGS OF THE SPIE, SPIE, BELLINGHAM, VA, US, Bd. 4105, 31. Juli 2000 (2000-07-31), Seiten 125-133, XP008017672 ISSN: 0277-786X das ganze Dokument -----	1-8, 11-16
A	WU C C ET AL: "HIGHLY BRIGHT BLUE ORGANIC LIGHT-EMITTING DEVICES USING SPIROBIFLUORENE-CORED CONJUGATED COMPOUNDS" 22. Juli 2002 (2002-07-22), APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, PAGE(S) 577-579 , XP001130317 ISSN: 0003-6951 das ganze Dokument -----	1-8, 11-16
A	TOKITO S ET AL: "Influence of hole transporting material on device performance in organic light-emitting diode" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 363, Nr. 1-2, März 2000 (2000-03), Seiten 290-293, XP004189329 ISSN: 0040-6090 das ganze Dokument -----	1-8, 11-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/13927

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:
1-8, 11(part) -16(part)

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-8, 11 (part) - 16 (part)

Organische Elektrolumineszenz-Vorrichtung, enthaltend eine emittierende Schicht mit einer Mischung aus einem Lochleitermaterial und einem Emissionsmaterial, enthaltend eine oder mehrere Spiro-9,9'-bifluoreneinheiten.

2. Ansprüche: 9, 10, 11(part) - 16 (part)

Spiro-9,9'-bifluorenverbindungen der Formel (I), wie in Anspruch 9 beschrieben; Verwendung dieser Verbindungen in organischen Elektrolumineszenz-Vorrichtungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/13927

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02077060 A	03-10-2002	WO 02077060 A1	03-10-2002
		EP 1381639 A1	21-01-2004
		US 2004135131 A1	15-07-2004
EP 1220339 A	03-07-2002	CN 1362747 A	07-08-2002
		EP 1220339 A2	03-07-2002
		JP 2002324680 A	08-11-2002
		SG 93298 A1	17-12-2002
		TW 545080 B	01-08-2003
		US 2002121860 A1	05-09-2002
WO 02051850 A	04-07-2002	CN 1483036 T	17-03-2004
		WO 02051850 A1	04-07-2002
		EP 1345948 A1	24-09-2003
		US 2004063981 A1	01-04-2004